云 南 植 物 研 究 2002，24（6）：787～791
Acta Botanica Yunnanica

鱼藤的三个新三萜化合物※

张宪民，李忠荣，邱明华
（中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从民间杀虫植物鱼藤（*Derris eriocarpa* How）的根中分离得到 5 个三萜化合物，经波谱和化学分析确定了这些化合物的化学结构。其中化合物 **1**（3β，15α-dihydroxy-olean-12（13）-en-16-one），**2**（3β，15α，23-trihydroxy-olean-12（13）en-16-one），**3**（15α-hydroxyl-16-oxo-olean-12（13）-en-3-O-β-glucuronopyranoside）为新化合物，命名为鱼藤三萜素 A，B，C。两个已知三萜为 2β，3β，28-三羟基-12（13）-烯－齐墩果烷和 β-香树脂素（β-amyrin）。另外还得到了二十七碳脂肪酸单甘油酯和 β-谷甾醇。

关键词：鱼藤；三萜；鱼藤三萜素 A，B，C
中图分类号：Q 946　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－2700（2002）06－0787－05

Three New Triterpenoids from *Derris eriocarpa*

ZHANG Xian-Min，LI Zhong-Rong，QIU Ming-Hua
（*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China）

Abstract：Three new olean-type triterpenoids，3β，15α-dihydroxy-olean-12（13）-en-16-one（**1**），3β，15α，23-trihydroxy-olean-12（13）-en-16-one（**2**）and 15α-hydroxy-16-oxo-olean-12-en-3-O-β-glucuronopyranoside（**3**），named eriocarpins A（1），B（2）and C（3），respectively，along with two known compounds 2β，3β，28-trihydroxy-12（13）-en-olean and β-amyrin were isolated from the roots of *Derris eriocarpa* How. Their structures were determined by the basis of chemical and spectral evidences.

Key words：*Derris eriocarpa*；Triterpenoid；Eriocarpins A（1），B（2）and C（3）

鱼藤（*Derris eriocarpa* How）系豆科植物，主要分布于热带、亚热带地区。其根常用于农田杀虫，该植物的主要抗昆虫活性成分为异黄酮类成分，如鱼藤酮（rotenone），鱼藤素（deguelin）等（吴征镒等，1991）。近来我们对鱼藤根中的一些非黄酮类成分进行了研究，通过反复硅胶层析，从中分离得到了一些齐墩果烷型三萜化合物。本文报道其中 5 个三萜化合物的结构鉴定。

化合物 1，无色结晶（甲醇），$[\alpha]_D^{20}+0.00$（c 0.011，MeOH）；高分辨质谱（HR-EIMS）的分子离子峰 456.3600 其分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$（计算值 456.3603）。红外光谱提示化合物 1 分子

※ 基金项目：国家知识创新工程创新方向项目基金资助
收稿日期：2002－02－28，2002－09－09 接受发表
作者简介：张宪民（1958－）男，助理研究员，主要从事植物化学的研究。

中含有羰基（1695 cm^{-1}），羟基（3300 – 3500 cm^{-1}），和 1 个三取代双键（1610 cm^{-1}）。^{13}C NMR 和 DEPT 谱表明 1 中有 8 个 CH_3，8 个 CH_2，6 个 CH（其中烯碳 1 个，偕氧碳 2 个）和 8 个季碳（其中 1 个羰基，1 个烯碳）和^{1}H NMR 中的 8 个特征甲基信号 δH：0.81，0.88，0.90，0.98，1.04，1.12，1.25，1.30（8 × CH_3，s）提示为三萜化合物。其^{13}C NMR 数据与从本植物中得到的已知化合物 5，植物中较为常见的 β-amyrin 的^{13}C NMR 数据比较，化合物 1 的 D 环的数据与化合物 5 的差别较大，化合物 1 比 β-amyrin 在 D 环多了 1 个羟基和羰基取代基所致。从碳 – 氢远程偶合谱（HMBC）观察到（Fig. 1）：化合物 1 中羰基（C = O）与低场的质子单峰信号 δ4.59（1H，s，15 – H）和 18 – H，28 – H 有明显的相关作用，说明化合物 1 中的羰基（C = O）位于 C – 16 位，与分子中的另一羟基位于相邻位置，即化合物具有 15 – OH，16 – 酮的结构片段，其^{13}C NMR 数据就可以完全指定为如表 1 所示。化合物 1 的 EI-MS 中，由于 C 环双键 RDA 开裂所形成的特征碎片峰（m/z）248（$C_{16}H_{24}O_2$）和 208（$C_{14}H_{24}O$）（Fig. 2），也说明了化合物 1 中具有 3β-OH，15 – OH，和 16 – 羰基的存在。在^{13}C NMR 波谱中，由于 C – 27 受到了相邻羟基（OH）的 γ – 立体压缩效应，其化学位移向高场移动约 Δ δ5，从而进一步确定了羟基位于 C – 15 的 α – 位上，即为 15α – OH 取代。至此，化合物 1 的化学结构推定为 3β，15α – 二羟基 – 齐墩果烷 – 12（13） – 烯 – 16 – 酮（3β，15α-dihydroxy-olean-12（13）-en-16-one），为一个新的化合物。命名为鱼藤三萜 A（eriocarpin A）。

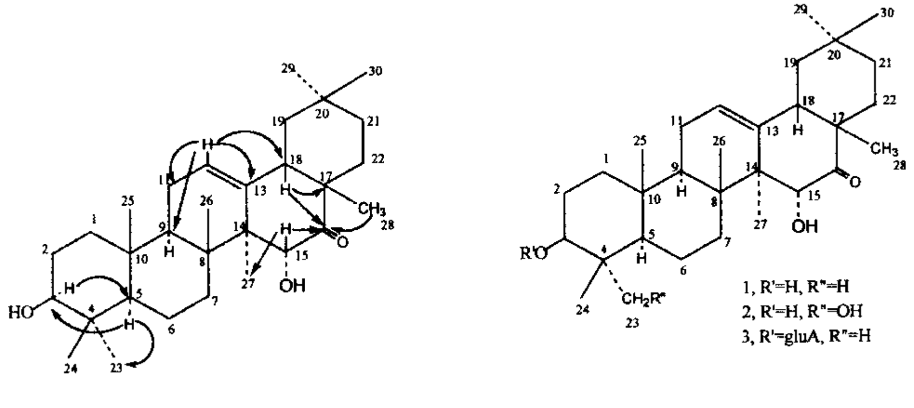

Fig. 1 The key HMBC correlations of compound **1**

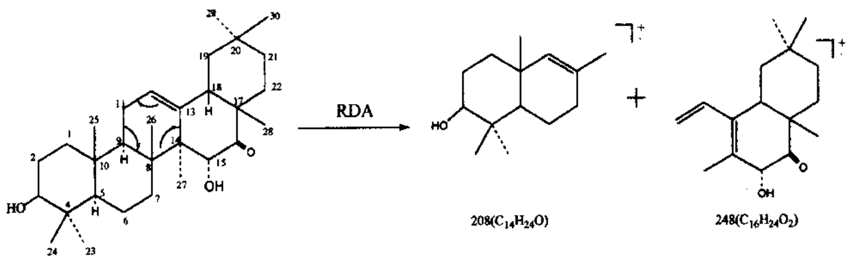

Fig. 2 （EI-MS） RDA rearrangement

化合物 2，为无色结晶（甲醇），$[\alpha]_D^{20}+11.02°$（c 0.003，MeOH）。高分辨质谱（HR-EIMS）测定其分子量为 M^+ 472.3549，给出其分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$（Calc. =472.3553）。红外光谱数据显示有羰基吸收信号（1695 cm^{-1}）及羟基吸收信号（3462－3367 cm^{-1}）；质谱（EI-MS）和核磁共振谱（NMR）数据与化合物 1 相似，确定为同一类型化合物。其质谱 RDA 开裂（224 和 248）的特征碎片峰表明 AB 环上有两个羟基，而 DE 环上有 1 个羟基及 1 个羰基（$C_{14}H_{20}O_2+C_{16}H_{24}O_2$）。核磁共振谱表明有 7 个甲基单峰（$CH_3\times 7$，s），1 个三取代双键（－CH＝C＜，1 个羟甲基（－CH_2OH），1 个羰基（＞C＝O），2 个羟基（＞CH－OH），也表明该分子的结构与化合物 1 很相似。进一步指定核磁共振谱数据发现：A 环 C－24 碳谱数据向高场移动 $\Delta\delta$4（11.2）表明受到 23－OH 空间压缩效应的影响，同理：H－3（3.53），C－3（75.9），C－5（52.6）也受到了 23－OH 的空间效应影响而向高场移动。除了 C－23，C－24 等相关的核磁共振数据有明显的变化外，化合物 2 其它碳原子的 ^{13}C NMR 数据与化合物 1 一一对应。由此可推定该化合物的结构为：3β，15α，23－三羟基－齐墩果烷－12－烯－16－酮（3β，15α，23-tri-hydroxy- -olean-12-en-16-one）。确定为一新化合物，命名为鱼藤三萜素 B（eriocarpin B），碳谱数据见表 1。

化合物 3，为无色结晶（甲醇），$[\alpha]_D^{20}-20.67$（c 0.0052，MeOH）；红外光谱数据显示其分子中含有羟基（3350 cm^{-1}）及两个羰基吸收峰（1708 cm^{-1}，1689 cm^{-1}）。高分辨质谱（FBA-MS）测定其分子离子峰为 631.3795 [M-1]$^-$，与核磁共振谱数据结合可以确定其分子式为 $C_{36}H_{56}O_9$，Calc. =631.3846。核磁共振谱提示分子中含有 1 个葡萄糖醛酸，与化合物 1 的各项核磁共振波谱数据比较，C－3 向低场发生了位移 $\Delta\delta$10.1，H－3 也向低场位移了 0.17。表明分子中葡萄糖酸与 3 位上的羟基组成一个糖甙。质谱（EI-MS）中的基峰为 219，与化合物 1，化合物 2 相同，提示为同一类型化合物；质谱（FAB-MS）测定其分子离子峰为 632，而甙元为 456（M－glcUA），糖基部分的碳谱数据（C－1′：107.2，C－2′：75.6，C－3′：78.2，C－4′：73.4，C－5′：77.8，C－6′：172.7）提示为 1 个葡萄糖醛酸。而 ^1H NMR 数据显示 15－βH（4.51，s）没有较大的变化，也进一步证明了糖甙与 3 位上的羟基结合。用 1 mol/L H_2SO_4 将其水解，产物与化合物 1 薄层对照（co-TLC）一致。因此，确定其化合物（3）的结构为：15α-hydroxy-16-oxo- olean-12-en-3-O-β-glucuronopyranoside，命名为鱼藤三萜素 C（eriocarpin C）。碳谱数据见表 1。

化合物 4，为无色结晶（甲醇），mp 246－248℃。红外光谱显示分子中含有羟基（3384－3310 cm^{-1}）；无其他特殊官能团。质谱（EI-MS）数据显示其分子量为 458，结合核磁共振谱数据综合分析可知其分子式为 $C_{30}H_{50}O_3$。在质谱碎片峰中，由于存在有 RDA 开裂而产生的特征碎片峰（224，234），说明该化合物为一个齐墩果烷型三萜，而且该分子中的两个羟基取代基位于 AB 环上，另有 1 个位于 DE 环。核磁共振谱显示出该化合物含有 7 个甲基（$CH_3\times 7$），1 个羟甲基（－CH_2OH），1 个三取代双键（－CH＝C＜（δc 122.5，144.9）等。对碳谱数据分析可知有两个羟基位于 C－2，C－3 处，为此 C－1 的碳谱数据由常见的 δ 38.5 向低场位移至 δ 42.4，其氢谱数据也显示 H－2 与 H－3 有一定的偶合，但是由于其 ^1H NMR 波谱数据有部分重合，将该化合物全乙酰化后，H－2 与 H－3 向低场位移至 δ 4.51，（m or dd）、和 δ 4.57（br s）。由其偶合裂分情况可知二者均为 β－取代，C－21（δ 39.1）和 C－22（δ 33.7）的碳谱数据可以确定 DE 环上的 1 个羟甲基位于

28 位（28 – OH）。以上^{1}H和^{13}C NMR 数据与文献（Shiojima 等，1995,）报道的 2β，3β，28-trihydroxy-12-en -oleane 相一致。碳谱数据见表 1。

化合物 5，无色结晶（甲醇），mp 196 – 198 ℃。质谱测定其分子量为 426，其 RDA 开裂为 208，218；其 NMR 数据与 β-amyrin 标准品相对照为同一化合物。碳谱数据见表 1。

化合物 6 与化合物 7 分别鉴定为：二十七碳脂肪酸单甘油酯和 β – 谷甾醇。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正；红外光谱用 Bio-Rad FTS – 135 红外分光光度计测定，KBr 压片；旋光谱用 SEPA – 3000 全自动数字旋光仪在室温下测定，甲醇为溶剂；核磁共振谱用 Brucker AM – 400 超导核磁共振仪测定，TMS 为内标；质谱用 VG AutoSpec – 3000 质谱仪测定。从昆明采集的鱼藤根 1 kg 经乙醇加热回流提取，提取液经减压浓缩得到小体积的浓缩液，加等体积水，用乙酸乙酯萃取，回收乙酸乙酯得乙酸乙酯提取物（41 g）。经反复硅胶柱层析，氯仿 – 甲醇梯度洗脱，分离得到 5 个三萜类化合物及两个其它化合物。

表 1　化合物 1～5 的碳谱数据

Table 1　^{13}C NMR（100 MHz）spectral data of compounds of **1 – 5**

C	1	2	3	4	5
1	38.7	38.1	39.5	42.4	38.5
2	27.2	25.9	26.7	75.6	27.0
3	78.9	75.9	89.0	80.2	78.9
4	38.7	41.0	39.0	38.1	38.7
5	55.0	52.6	55.6	56.5	55.1
6	18.4	18.3	18.6	19.2	18.3
7	29.7	30.1	30.9	29.6	32.6
8	41.4	41.3	41.6	40.3	39.7
9	53.8	46.3	53.0	48.3	47.6
10	37.0	36.5	37.0	37.2	37.0
11	23.8	23.4	24.1	24.2	23.4
12	125.6	125.3	125.9	122.5	121.7
13	141.5	141.0	141.8	144.9	145.0
14	54.1	53.7	54.2	43.3	41.7
15	72.2	71.7	72.8	28.5	28.3
16	217.3	217.0	217.2	26.5	26.2
17	46.0	45.7	46.4	30.0	32.5
18	46.8	48.8	47.1	45.5	47.2
19	47.8	47.4	48.0	46.9	46.8
20	30.7	30.4	30.9	28.8	31.1
21	30.5	35.0	35.9	39.1	34.8
22	35.3	34.6	36.0	33.7	37.2
23	28.1	71.2	28.2	28.9	28.1
24	15.6	11.2	17.8	17.2	5.5
25	15.6	15.6	15.8	16.3	15.5
26	17.6	17.2	17.0	21.2	16.8
27	21.1	20.7	21.8	25.8	26.0
28	28.1	27.7	28.1	64.6	27.3
29	32.8	32.4	33.1	33.2	33.2
30	23.3	22.9	23.4	23.6	23.6
1′			107.2		
2′			75.6		
3′			78.2		
4′			73.4		
5′			77.8		
6′			172.7		

化合物 1，2，5 溶剂为 $CDCl_3$；化合物 3，4 溶剂为 C_5D_5N

化合物 1，甲醇结晶得无色针状结晶，$[\alpha]_D^{20}$ + 0.00（c 0.011，MeOH）；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3300 – 3500，2940，2926，1695，1610，1460，1385，1305，1249，1238，1140，1112，1081，1044，1005. EI – MS（m/z）：456 $[M]^+$，441，438，423，409，355，248，235，232，219（base peak），207，190，175，163，133，121，107。HRMS（EI – MS）：M^+ = 456.3600，$C_{30}H_{48}O_3$，Calc. = 456.3603。^{1}H NMR（$CDCl_3$）δ：0.81，0.88，0.90，0.98，1.04，1.12，1.25，1.30（s，CH_3 × 8）；2.60（1H，m，H – 11），3.21（1H，dd，J = 4.9，10.7 Hz，H – 3），4.59（1H，s，H – 15），5.51（1H，br，H – 12）；^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 2，甲醇结晶得无色针状结晶，$[\alpha]_D^{20}$ + 11.02（c 0.003，MeOH）；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3560，3462 – 3367，2954，2934，2854，1696，1459，1328，1306，1249，1239，1195，1142，1113，1082，1045，1007；EI – MS（m/z）：472 $[M]^+$，457，454，441，439，412，375，355，318，290. 248，235，223，219（base peak），206，199，175，163，147，135，121，109。HRMS（EI – MS）：$[M]^+$ = 472.3549，$C_{30}H_{48}O_4$，Calc. = 472.3553。^{1}H NMR（$CDCl_3$）δ：0.77，0.79，0.80，0.94，1.06，1.13，1.14（s，CH_3 × 7），2.54（1H，br. d，J = 4.6 Hz，H – 18），3.30（1H，d，J = 10.4 Hz，H – 23），3.53（1H，m，H – 3），3.57（1H，d，J = 10.4 Hz，H – 23），4.50（1H，s，H – 15），5.44（1H，br. s，H – 12）。^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 3，甲醇结晶得无色针状结晶，溶液久置易变黄色。$[\alpha]_D^{20}$ – 20.67（c 0.005，MeOH）；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3550，3469 – 3356，2952，2922，1708. 1689，1463，1386，1308. 1251，1238，1208，1191，1140，1112，1079，1054，1009；FAB – MS：631 $[M-1]^-$，617，614，456；EI – MS（m/z）：632

[M^+]，614，596，513，470，456，438，423，409，355，248，233，219（base peak），207，190，175，147，135，121，119，107，HRMS（FAB－MS）：[M-1]$^-$ = 631.3795，$C_{36}H_{55}O_9$，Calc. = 631.3846。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：0.79，0.82，0.85，1.00，1.14，1.18，1.29，1.32（s，$CH_3\times7$），3.38（1H，dd，J = 4，J = 11.6，H－3），4.14（1H，dd，J = 8.8 Hz，H－2′），4.34（1H，dd，J = 8.8 Hz，H－3′），4.62（1H，dd，J = 8.8 Hz，H－4′），4.71（1H，d，J = 8.8 Hz，H－5′），4.78（1H，s，H－15），4.90（1H，d，J = 8.8 Hz，H－1′），5.45（1H，br，H－12）。**糖基部分的核磁共振碳谱数据**（1′：107.2，2′：75.6，3′：78.2，4′：73.4，5′：77.8，6′：172.7）。^{13}C NMR **数据见表** 1。

化合物 3 的水解：取 15 mg **样品溶于** 10 ml 1 mol/L **硫酸**-60% **甲醇中，于水浴上加热回流** 2 h，**冷后加入饱和碳酸氢钠水溶液** 10 ml，2×10 ml **乙酸乙酯萃取，减压回收乙酸乙酯，得到** 11 mg **产物** 3′，**与化合物** 1 **薄层层析对照**（co-TLC）Rf **值相同，红外光谱对照一致，确定为同一化合物。**

化合物 4，甲醇结晶得无色针状结晶，mp 246－248℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3310－3385，2920，2851，1731，1468，1385，1361，1203，1178，1093，1041. EI－MS（m/z）：458 [M]$^+$，440，411，383，351，323，234（base peak），224，219，201，187，176，161，147，134，121，107。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：0.95，1.02，1.04，1.22，1.24，1.29，1.56（$CH_3\times7$），3.70（1H，d，J = 10.9 Hz，H－28），3.63（1H，m，H－2），3.73（1H，d，J = 10.9 Hz，H－28），4.52（1H，d，J = 10.9 Hz，H－28），5.34（1H，s，H－12）。^{13}C NMR **数据见表** 1。**由于在氢谱上的** H－3 **峰与其它峰重合，故而将化合物 4 乙酰化：取** 20 mg **样品加入** 5 ml **乙酸酐和吡啶**（1∶1）**混合溶液中，于室温下放置过夜，减压除去溶剂，得到三乙酰化物** 4′，EI－MS **测定其分子量为** 584（$C_{36}H_{56}O_6$）；**在**^{1}H NMR **谱中**，2α－H **向低场位移至** 4.51，m、3α－H **向低场位移至** 4.57（br. s），4.95（1H，br. s，H－12），4.0（1H，d，J = 12 Hz，H－28），4.3（1H，d，J = 12 Hz，H－28）。

化合物 5，甲醇结晶得无色针状结晶，mp 196－198℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3325，2945，2853，1730，1639，1430，1380，1296，1189，1040，1031；EI－MS（m/z）：426（$C_{30}H_{50}O$），411，393，370，344，315，286，272，257，234，218，207，203，189，175，163，161，133，123，121，109。**与** β-amyrin **标准品** co-TLC **对照一致；与** β-amyrin **标准品混合熔点不变。确定为** β-amyrin。

化合物 6，甲醇结晶得无色颗粒状结晶，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3330，2945，2835，1733，1437，1382，1298，1245，1187，1049，1028；EI－MS（m/z）：484（M）$^+$，472，455，441，427，411，397，382，268，351，340，323，311，294，266，248，219，207，190，176，154，134，121，112；**核磁共振谱显示分子中有一长链脂肪酸及甘油碎片，从碳谱上可以清楚地看到甘油部分**（69.87CH，64.98CH_2，63.11CH_2）**为** 1 **位上的取代。即：二十七碳酸单甘油酯**（$C_{30}H_{60}O_4$）。

化合物 7，丙酮结晶得无色针状结晶，mp 135－136℃，EI－MS（m/z）：414（M^+），396，382，367，354，329，315，303，289，275，255，229，213，201，187，173，161，145，135，121，105。**与** β-sitosterol **标准品** co-TLC **对照为同一化合物，与** β-sitosterol **标准品混合熔点不变，鉴定为** β-sitosterol。

〔参 考 文 献〕

吴征镒等，1991. **新华本草纲要第** 2 **册** [M]. **上海：上海科技出版社**，126

Shiojima K，Suzuki H，Ageta H，1995. Composite constituents：three new triterpene triols isolated from fresh roots of *Picris hieroacioides* subsp. *japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*，**43**（10）：1640—1642